

Intensification of Coal Liquefaction Process with the Help of Mechanical Activation

YU. F. PATRAKOV, N. I. FEDYAEVA and O. N. FEDOROVA

УДК 662.62 + 662.75

Интенсификация процесса ожижения углей механохимической активацией

Ю. Ф. ПАТРАКОВ, Н. И. ФЕДОРОВА, О. Н. ФЕДЯЕВА

*Институт угля и углехимии Сибирского отделения РАН,
проспект Советский, 18, Кемерово 650099 (Россия)*

E-mail: oxana.fedyaeva@mail.ru

Аннотация

Представлены результаты исследования влияния механохимической обработки углей в условиях ударно-сдвиговых нагрузок на процесс их ожижения в водорододонорном растворителе. Для обоснования выбора наиболее легко поддающегося механоактивации и термическому растворению угольного сырья исследование проводили на примере витринитовых концентратов бурого и каменных углей различной степени метаморфизма технологических марок Д, Г, Ж, К ($R_0 = 0.4-1.25\%$). Показано, что при ожижении механохимически активированных углей не только повышается выход жидких продуктов превращения органического вещества углей, но и значительно изменяется их качественный состав.

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире уголь продолжает оставаться основным органическим топливом, так как мировые запасы его значительно больше запасов нефти и природного газа. Интенсивное потребление нефти и природного газа при их ограниченных ресурсах обуславливают неизбежное расширение масштабов использования угля, в том числе как одного из альтернативных источников производства жидких моторных топлив и различных химических продуктов.

Кузнецкий угольный бассейн – самый крупный и уникальный бассейн России по запасам и марочному составу добываемых углей, который изменяется от бурых и длиннопламенных до антрацитов. Большая часть добываемых углей используется для энергетических нужд и коксования, однако в настоящее время проявляется все больший интерес к поиску эффективных углехимических технологий с целью получения жидких углеводородов.

Один из альтернативных методов ожижения углей – термическое растворение в водорододонорных растворителях, позволяющий в относительно мягких условиях получать широкую гамму нефтеподобных продуктов. Однако из-за отсутствия катализаторов и газообразного водорода показатели данного процесса, как правило, уступают, например, методу гидрогенизации [1, 2]. Поэтому одним из возможных способов повышения эффективности процесса терморазложения углей может быть их предварительная низкотемпературная активация. Среди известных способов модификации углей [2] (механоактивация, алкилирование, галоидирование, окисление и т. д.) с экономической и технической точек зрения наиболее приемлемым следует признать, по-видимому, механоактивацию. Механоактивационная обработка углей существенно изменяет их состав и свойства [2–5]. При этом направленность и глубина структурных и химических превращений органической массы углей зависят как от вида и интенсивности передачи механической энергии,

так и от свойств самого угля. В настоящее время разработаны конструкции и освоены серийный выпуск производительных высокоэнергонапряженных мельниц-активаторов (десятки g), предназначенных не только для измельчения, но и для придания диспергируемому материалу новых свойств, увеличивающих его реакционную способность [6, 7].

Цель работы – изучить влияние предварительной механообработки углей Кузбасса различной степени метаморфизма на процесс их термического растворения в тетралине.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для обоснования выбора наиболее легко поддающегося механохимической активации и термическому растворению угольного сырья, а также для устранения влияния петрографической неоднородности исследование проводили на примере витринитовых концентратов бурого и каменных углей Кузбасса технологических марок Д, Г, Ж, К. Концентраты выделяли последовательно ручной выборкой и расслаиванием по плотности в смеси четыреххлористого углерода и бензола. Характеристики витринитовых концентратов (95–98 % основного вещества) приведены в табл. 1.

Механохимическую обработку угля проводили в течение 10 мин в мельнице-активаторе АГО-2 планетарно-центробежного типа в среде тетралина. Выбор тетралина в качестве пастообразователя обусловлен широким использованием его в качестве модельного водорододонорного растворителя нефтяного или

угольного происхождения. Массовая доля твердой фазы в смеси составляла 50 %. В качестве воздействующих тел использовали стальные шары диаметром 8 мм, центробежное ускорение 60 g . Применяли барабан вместимостью 100 cm^3 , в который на 1/3 объема загружали шары, на 1/3 – исследуемый объект. Такая загрузка соответствует ударно-стирающему режиму работы и обеспечивает максимальное воздействие мелющих тел на исследуемый объект. Во время работы барабаны охлаждали водой для исключения значительного разогрева обрабатываемого материала.

После механообработки угольные образцы подвергали глубокой экстракции бензолом, сушили, затем смешивали со свежей порцией тетралина и подвергали термическому растворению. Термическое растворение исходных и модифицированных образцов угля проводили в микроавтоклавах вместимостью 10 мл с использованием неизотермической методики [8]: интервал температур 300–450 °С, загрузка угля 2 г, соотношение уголь : тетралин – 1 : 2, среда – инертный газ, скорость нагрева 2.5 °С/мин. При достижении заданной температуры процесс прерывали резким охлаждением микроавтоклава холодной водой. Анализируемые параметры: степень конверсии органической массы угля (ОМУ), определяемая по зольности исходного образца и твердого остатка после ожигения, и выход асфальтенов в жидком продукте [9]. Расхождение между однотипными определениями не превышало 3 абс. %.

ТАБЛИЦА 1

Характеристики витринитовых концентратов

Марка угля	R_0 , %	Технический анализ, %		Элементный состав, % daf					Атомное отношение	
		A^d	V^{daf}	С	Н	О	Н	С	О/С	
Б	0.41	11.8	48.6	71.8	5.5	21.8	0.9	0.3	0.91	0.23
Д	0.63	2.2	41.6	77.2	5.4	14.6	2.6	0.2	0.85	0.14
Г	0.73	1.9	40.8	79.5	5.5	11.8	3.0	0.2	0.83	0.11
Ж	0.98	4.1	34.6	86.2	5.7	4.3	3.3	0.5	0.80	0.04
К	1.25	1.8	24.4	88.1	5.1	4.1	2.5	0.2	0.69	0.03

Примечание. R_0 – показатель отражения витринита (оптическая характеристика, характеризующая степень метаморфизма углей); A^d , V^{daf} – зольность и выход летучих веществ, рассчитанные на сухую (d) и сухую беззольную массу (daf), соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Установлено, что механохимическая обработка в среде тетралина способствует повышению выхода экстрагируемых веществ для всех изученных образцов углей. Выход дополнительного количества растворимых продуктов составил в среднем 8–12,5 % и значительно превысил количества веществ, экстрагируемых из исходных углей. Эти данные хорошо согласуются с результатами, полученными другими авторами [3, 4], и подтверждают высокую эффективность механохимической обработки в выбранных условиях.

Результаты термического растворения исходных и модифицированных проб углей представлены на рис. 1. Отметим, что зависимость степени конверсии от температуры для всех углей имеет идентичную и характерную для неизотермического метода S-образную форму. До температуры 300 °С значения степени конверсии незначительны и, как правило, не превышают выхода спиртобензольных экстрактов из исходных углей [10], т. е. в данном температурном интервале происходит преимущественно экстракция тетралином растворимых веществ без заметной деполимеризации макромолекулярной части ОМУ. Дальнейшее повышение температуры приводит к резкому возрастанию степени конверсии, и при температурах 350–400 °С, соответствующих интервалу интенсивного разложения ОМУ, скорость термического растворения (прирост степени конверсии) достигает максимальных значений. При 425–450 °С прирост степени конверсии становится минимальным вследствие исчерпывания реакционноспособной части органического вещества углей.

В сравнении с результатами термического растворения исходных углей степень конверсии механоактивированных образцов в высокотемпературном интервале повышается в среднем на 4–12 %. Однако в низкотемпературной области (300–350 °С) наблюдаются лишь незначительные изменения степени конверсии (см. рис. 1). Следует отметить, что максимальный прирост степени конверсии наблюдается для углей марок Б, Д и Г, а с ростом стадии метаморфизма его величина снижается (рис. 2). Вероятно, это вызвано наличием в структуре малометаморфизован-

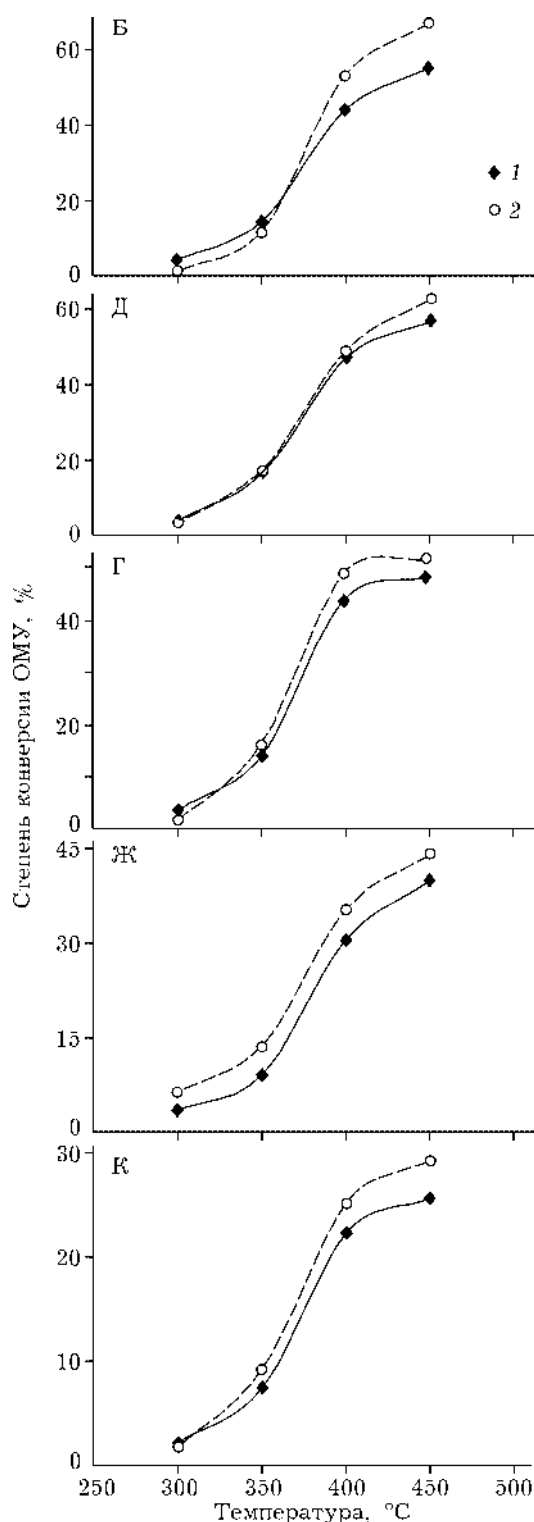


Рис. 1. Зависимость степени конверсии ОМУ от температуры процесса терморазложения для углей разных стадий метаморфизма: 1 – исходный уголь; 2 – механоактивированный образец.

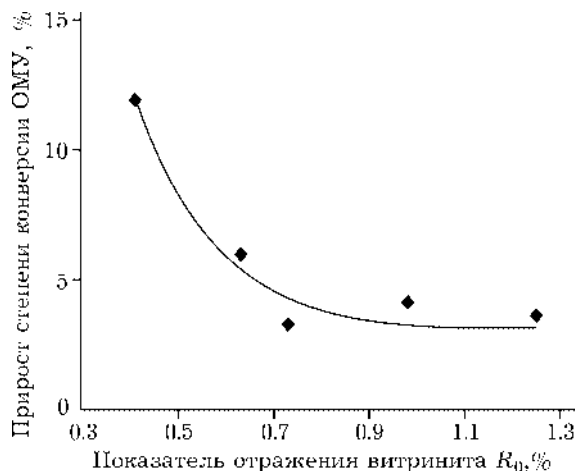


Рис. 2. Прирост степени конверсии ОМУ при терморастворении (450 °С) механоактивированных углей.

ных углей большего количества подверженных механодеструкции макромолекулярных фрагментов.

Минимальные изменения степени конверсии механоактивированных образцов в низкотемпературной области объясняются удалением предварительной экстракцией растворимых компонентов угля, как имеющих в исходных образцах (битумоидов), так и вновь образующихся при механодеструкции. Оставшаяся после механообработки и исчерпывающей экстракции бензолом макромолекулярная часть ОМУ содержит, вероятно, более прочные связи, поэтому их термоллиз происходит при более высоких температурах.

В то же время при механоактивации в среде тетралина за счет разрыва наиболее слабых углерод-углеродных и углерод-кислородных связей [2, 3] и стабилизации образующихся угольных радикалов водородом растворителя происходит, по-видимому, формирование новой надмолекулярной и молекулярной структуры ОМУ, препятствующей протеканию при термическом растворении поликонденсационных процессов. В результате конечная степень конверсии в жидкие продукты при 450 °С увеличивается по сравнению с исходными образцами.

Одновременно с увеличением конечной степени конверсии углей при их термическом растворении после механоактивации в тетралине наблюдается изменение группового состава образующихся жидких продуктов. Для всех образцов углей в составе жидких про-

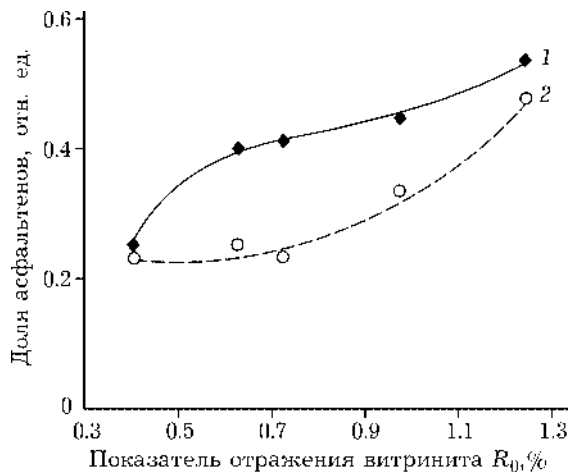


Рис. 3. Доля асфальтенов в продуктах терморастворения исходных (1) и механоактивированных (2) углей.

дуктов термического растворения уменьшается доля асфальтенов (рис. 3), что свидетельствует о глубоких деструктивных процессах, происходящих в угольных макромолекулах при интенсивном механическом воздействии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана принципиальная возможность интенсификации процесса ожижения углей различной степени метаморфизма Кузнецкого бассейна посредством предварительной механохимической активации в среде тетралина. Наибольший эффект механоактивации проявляется при термическом растворении низкометаморфизованных углей. С увеличением стадии метаморфизма ($R_0 > 1.0$ %) влияние механообработки ослабевает, что связано, вероятно, с упрочнением структуры исходных углей в ряду метаморфизма.

Полученные данные представляют практический интерес для разработки условий механохимического воздействия и выбора угольного сырья с целью увеличения его реакционной способности и получения продуктов заданного состава. Эффект образования дополнительного количества жидких продуктов после механоактивации углей в среде водорододонорного растворителя может быть использован для разработки процессов повышения качества комбинированных котельных топлив – смесей углей и тяжелых нефтяных остатков. Подвергнув угли интенсивной меха-

нохимической обработке, можно увеличить тем самым содержание в подготовленной для сжигания суспензии жидких углеводородных фракций.

Работа выполнена при поддержке Интеграционной программы Сибирского отделения РАН по проекту “Механохимическая активация и процессы в механохимических аппаратах”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Д. Д. Уайтхерст, Т. О. Митчелл, М. Фаркаши, Ожижение угля, Химия, Москва, 1986.
- 2 Химия и переработка угля, Под ред. В. Г. Липович, Г. А. Калабина, И. В. Калечиц и др., Химия, Москва, 1988.
- 3 Т. М. Хренкова, Механохимическая активация углей, Недра, Москва, 1993.
- 4 А. В. Полубенцев, А. Г. Пройдаков, Л. А. Кузнецова, *Химия в интересах устойчивого развития*, 7 (1999) 203.
- 5 П. Н. Кузнецов, Л. И. Кузнецова, А. Н. Борисевич, Н. И. Павленко, Там же, 11 (2003) 743.
- 6 Е. Г. Аввакумов, Механические методы активации химических процессов, Наука, Новосибирск, 1986.
- 7 В. И. Молчанов, О. Г. Селезнева, Е. Н. Жариков, Активация минералов при измельчении, Недра, Москва, 1988.
- 8 Ю. Ф. Патраков, С. В. Денисов, *Химия тв. топлива*, 3 (1988) 134.
- 9 Практикум по технологии переработки нефти, Под ред. Е. В. Смидовича, И. П. Лукашевича, Химия, Москва, 1978.
- 10 Ю. Ф. Патраков, С. А. Семенова, В. Ф. Камьянов, *Химия тв. топлива*, 1 (2002) 32.